

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

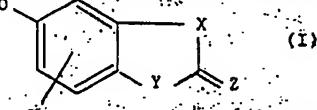
(51) Internationale Patentklassifikation ^{3:} A61K 7/13		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO '81/00811 (43) Internationales Veröffentlichungstdatum: 02. April 1981 (02.04.81)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP80/00104		(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US	
(22) Internationales Anmeldedatum: 25. September 1980 (25.09.80)		Veröffentlicht <i>Mit dem internationalen Recherchenbericht</i>	
(31) Prioritätsaktenzeichen: P 29 '9 304.2			
(32) Prioritätsdatum: 28. September 1979 (28.09.79)			
(33) Prioritätsland: DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); Berliner Allee 65, D-6100 Darmstadt (DE)			
(72) Erfinder, und			
(73) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BACHMANN, Heinrich [CH/CH]; Gässli 300, CH-1711 Giffers (CH); PORTMANN, Plato [CH/CH]; Cité Jardins, CH-1700 Fribourg (CH)			

(54) Title: MEANS AND PROCESS ALLOWING HAIR COLORATION BY OXIDATION

(54) Zeichnung: MITTEL UND VERFAHREN ZUR OXIDATIVEN FÄRBUNG VON HAAREN

(57) Abstract

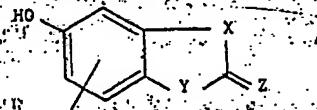
Composition and process allowing hair coloration by oxidation by using as a colorant precursor, at least a compound of the general formula:



wherein X = CH_2 , G, S; NH, NR; $\text{CH}(\text{OH})$, CHR' , $\text{CH}(\text{NH}_2)$, $\text{CH}(\text{CH}_3)$; Y = O, NH; Z = O, S; NH; R = H, OH; R' = OR, NR'; NO_2 halogen and R' = alkyl from C₁ to C₅. The compositions allowing the capillary dyeing may comprise, besides the colorant precursors of the formula (I), known coloring precursors and direct action colorants, and particularly natural amino acids, the esters and/or amides thereof, as well as redox catalysts. The disclosed compositions, exhibiting a certain ratio of colorant precursors of formula (I) are toxicologically harmless and give stable dyes with a natural look. With the defined precursors, there are provided dyes with stronger shades than those obtained by using dyes or polyphenols as colorant precursors.

(57) Zusammenfassung

Mittel und Verfahren zur oxidativen Färbung von Haaren, wobei als Farbstoffvorstufe mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel:



mit $X = \text{CH}_2, \text{O}, \text{S}, \text{NH}, \text{NR}^1, \text{CH}(\text{OH}), \text{CHR}^1, \text{CH}(\text{NH}_2), \text{CH}(\text{CH}_3)$; $Y = \text{O}, \text{S}, \text{NH}, \text{R} = \text{H}, \text{OH}, \text{R}^1 = \text{OR}, \text{NR}^2, \text{NO}_2$, Halogen und $\text{R}^1 = \text{C}_1\text{-bis-C}_5\text{-Alkyl}$ verwendet wird. Die Haarfärbemittel können neben Farbstoffvorstufen der Formel (I), bekannten Farbstoffvorstufen und direktziehenden Farbstoffen insbesondere auch natürlich vorkommende Aminosäuren, deren Ester und/oder deren Amide sowie Redox-Katalysatoren enthalten. Die beschriebenen Haarfärbemittel mit einem Gehalt an Farbstoffvorstufen der Formel (I) sind toxikologisch unbedenklich und ergeben natürlich wirkende stabile Farbungen, wobei im allgemeinen tiefere Farbnuancen erreicht werden als bei Verwendung von Di- oder Polyphenolen als Farbstoffvorstufen.

AT	Österreich	KP	Demokratische Volksrepublik Korea
AU	Australien	LB	Lichtenstein
BR	Brasilien	LU	Luxemburg
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MC	Monaco
CG	Kongo	MG	Madagaskar
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumania
FI	Finnland	SE	Schweden
FR	Frankreich	SN	Senegal
GA	Gabun	SU	Soviet Union
GB	Vereinigtes Königreich	TD	Tschad
HU	Ungarn	TG	Togo
JP	Japan	US	Vereinigte Staaten von Amerika

Mittel und Verfahren zur oxidativen Färbung
von Haaren

5 Zur Färbung von Haaren haben sogenannte Oxidationsfarbstoffe auf Grund ihrer Licht- und Waschechtheit eine wesentliche Bedeutung erlangt. Zur Erzeugung der Oxidationsfarbstoffe werden als Farbstoffvorstufen bestimmte, zu 10 oxidativer Kupplung befähigte aromatische Verbindungen auf das Haar aufgebracht. Diese dringen teilweise in das Haar ein und werden dort entweder durch Luftsauerstoff oder insbesondere durch Zusatz chemischer Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid zum gewünschten Farbstoff oxidiert.

20 Als Farbstoffvorstufen dienen hauptsächlich Derivate von Diamino- oder Hydroxyamino-Verbindungen des Benzols, Naphthalins, Pyridins, Pyrimidins, Pyrazolons, Indols und Chinolins. Diese sind teilweise aus physiologischen Gründen nicht unbedenklich.

25 Ebenfalls bekannt als Farbstoffvorstufen sind Diphenol- und Naphthol-Derivate. Jedoch sind mit den bisher als Farbstoffvorstufen bekannten Vertretern dieser Substanzklassen keine intensiven Haarfärbungen erzielbar.

30 Weiterhin ist seit der Kenntnis der Bildung des natürlichen Haarpigmentes auch die Verwendung von Tyrosin, Dopa⁺ und Dihydroxyindolen zum Färben von Haar beschrieben worden.

35

+) Dopa = L-β-(3,4-Dihydroxy-phenyl)-alanin

Mittel auf der Basis dieser, aus physiologischer Sicht für eine Verwendung als Farbstoffvorstufen wohl günstigsten Verbindungen, konnten sich aus unterschiedlichen Gründen in der Praxis nicht durchsetzen.

An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare Verwendung finden, sind zahlreiche besondere Anforderungen gestellt. So müssen sie

10 in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die Erzielung von Färbungen in der gewünschten Intensität ermöglichen.

Ferner ist es erforderlich, daß durch Kombination von solchen, als Farbstoffvorstufen geeigneten Verbindungen, eine breite Palette ver-

15 schiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

Außerdem wird für die erzielbaren Haarfärbungen eine gute Licht-, Dauerwell-, Säure- und Reibechtheit gefordert. Auf jeden Fall aber

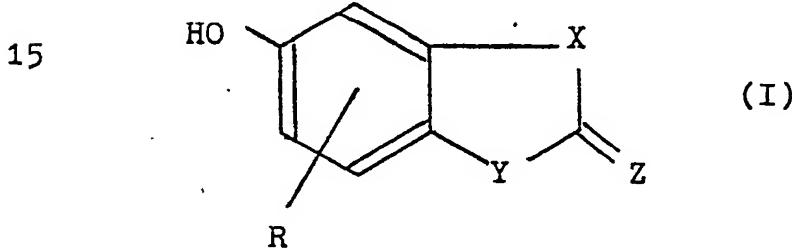
20 müssen solche Haarfärbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben.

25 Der Vielzahl der gestellten Anforderungen können die zur Zeit in Oxidationshaarfärbemitteln als Farbstoffvorstufen verwendeten Verbindungen jedoch nicht völlig zufriedenstellend genügen.

30 Es bestand daher die Aufgabe, Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis von solchen, als Farbstoffvorstufen dienenden Verbindungen zu erstellen, welche in physiologischer Hinsicht gegenüber den bekannten als

Farbstoffvorstufen eingesetzten Verbindungen günstigere Eigenschaften besitzen. Dabei sollen sie allein oder in Kombination mit anderen als Farbstoffvorstufen bekannten Verbindungen gute Trageechtheiten und genügende Intensität der Färbungen aufweisen.

Erfindungsgegenstand ist daher ein Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß es als Farbstoffvorstufe mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel



20 enthält, worin

X = CH_2 , O, S, NH, NR', $\text{CH}(\text{OH})$, CHR' ,
 $\text{CH}(\text{NH}_2)$, $\text{CH}(\text{CH}_3)$

25 Y = O, NH

Z = O, S, NH

30 R = H, OH, R', OR', NR'_2 , NO_2 , Halogen.

R' = C_1 - bis C_5 -Alkyl

bedeuten.

Die Gesamtmenge dieser, als Farbstoffvorstufen dienenden Verbindungen gemäß Formel (I) soll in den Mitteln etwa 0,1 bis 5 Gew. %, vorzugsweise 1 bis 4 Gew. %, betragen.

5

Beispiele für geeignete, in den erfindungsge- mäßen Haarfärbemitteln als Farbstoffvorstufen enthaltene Verbindungen der oben angegebenen allgemeinen Formel (I) sind insbesondere

10

5-Hydroxy-3H-benzofuran-2-on,
5,6-Dihydroxy-3H-benzofuran-2-on,
5-Hydroxy-6-methyl-3H-benzofuran-2-on,
5-Hydroxy-6-methoxy-3H-benzofuran-2-on,

15

5-Hydroxy-benzo [1,3] dioxol-2-on,
5-Hydroxy-benzo [1,3] dioxol-2-thion,
5-Hydroxy-benz [1,3] oxazol-2-on,
5-Hydroxy-benz [1,3] oxazol-2-thion,
6-Hydroxy-benz [1,3] oxazol-2-on,

20

5-Hydroxy-benzimidazol-2-on,
5-Hydroxy-benz [1,3] oxathiol-2-on,
5-Hydroxy-benz [1,3] oxathiol-2-on-imin und
5-Hydroxy-benz [1,3] oxathiol-2-thion.

25

Darüber hinaus können die Haarfärbemittel der vorliegenden Anmeldung als Farbstoffvorstufen insbesondere natürlich vorkommende, aber auch andere geeignete aromatische Verbindungen, die eine Hydroxygruppe im Molekül aufweisen und

30

zusätzlich ein Stickstoffatom oder mehrere Stickstoffatome im Molekül haben können, ent- halten.

Beispiele für solche Verbindungen sind

35

a) aromatische Verbindungen mit mindestens einer Hydroxygruppe im Molekül wie Orcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Hydroxyhydrochinon, Protocatechualdehyd, Thymol, Gujacol, Arbutin, Brenzkatechin, Juglon, Lawson, Flavonoide, Greveline, Derivate der Salicylsäure, der Kaffeesäure, der Chlorogensäure, der Pulvinsäure, des Hydroxycumarins, sowie

5

b) aromatische Verbindungen mit mindestens einer Hydroxygruppe und zusätzlich mindestens einem Stickstoffatom im Molekül wie 3-Hydroxyanthranilsäure, Kynurensäure, Xanthurensäure, Dopa, Tyrosin, Derivate der Anthranilsäure, der Nicotinsäure, der Isonicotinsäure, des Pyrrols, der Picolinsäure, des Kynurenins, der Ommatine, der Pyrimidine und der Purine.

10

15

20 Diese Verbindungen können in einem Verhältnis von 0,1 bis 1 Mol, bezogen auf 1 Mol der als Farbstoffvorstufen enthaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I), eingesetzt werden.

25 Die Gesamtmenge der in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln enthaltenen, als Farbstoffvorstufen dienenden Verbindungen, beträgt zweckmäßigerweise etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 4 Gewichtsprozent.

30 Außerdem ist es möglich, daß die Haarfärbemittel noch zusätzlich übliche direktziehende Haarfarbstoffe enthalten.

Zur Erhöhung der Farbtiefe der Haarfärbungen können in den Haarfärbemitteln gemäß dieser Anmeldung darüber hinaus natürlich vorkommende Aminosäuren, deren Ester mit niederen Alkoholen von 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und/ oder deren Amide sowie Mono- oder Dialkylamide enthalten sein.

5
10
15
Beispiele hierfür sind die Aminosäuren Glycin, Prolin, Hydroxyprolin, Serin, Cystein, Histidin und Tryptophan, deren Ester mit niederen Alkoholen sowie deren Amide bzw. Mono- oder Dialkylamide, wobei die Alkylgruppe am Amid-Stickstoff 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist.

20
25
Die Aminosäuren und ihre genannten Derivate können in den Mitteln insbesondere in einem Verhältnis von 0,05 bis 1 Mol, bezogen auf 1 Mol der darin als Farbstoffvorstufen vorliegenden Verbindungen, enthalten sein.

30
35
Zur Beschleunigung der Oxidation der in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln als Farbstoffvorstufen enthaltenen Verbindungen können diese Mittel zusätzlich geringe Mengen von Redox-Katalysatoren, insbesondere Glycin-kupfer, in einer Menge von etwa 0,01 bis 0,1 Gew. % enthalten.

30
Schließlich können in den Haarfärbemitteln noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure oder Natriumsulfit, Alkalisierungsmit-

35

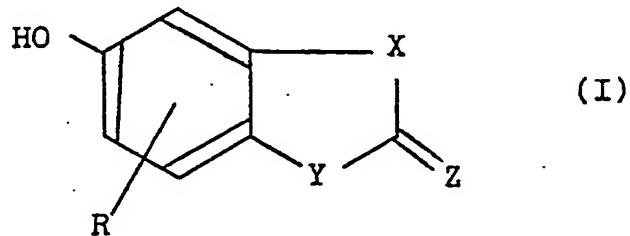
tel wie Alkalihydroxide, Ammonium- bzw. Alkali-carbonat und Ammonium- bzw. Alkalihydrogencarbonat, organische Säuren wie z. B. Essigsäure, Milchsäure und Zitronensäure, Lösungsmittel, 5 Parfüm, Quellmittel, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker, Pflegestoffe und andere vorhanden sein.

Die Zubereitungsform kann die einer Lösung, 10 vorzugsweise einer Creme, eines Gels oder einer Emulsion sein. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponen-ten mit den für solche Zubereitungen übli-chen Bestandteilen dar. Als übliche Bestand-15 teile von Cremes, Gelen oder Emulsionen kom-men beispielsweise Netzmittel oder Emulgato-ren aus den Klassen der anionischen, katio-nischen oder nichtionogenen oberflächenakti-ven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, Alkyl-sulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrime-thylammoniumsalze, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanol-amide, ferner Verdicker wie höhere Fettalko-hole, Stärke, Zellulosederivate, Paraffinöl 20 und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie Lanolinderivate, Cholesterin und Panto-thensäure in Betracht. Die erwähnten Bestand-teile werden in den für solche Zwecke übli-chen Mengen verwendet, z. B. die Netzmittel 25 und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gew. %, während die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gew. % in 30 den Zubereitungen enthalten sein können.

Je nach Zusammensetzung können die erfindungsgemäßen Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weisen sie im sauren Bereich einen pH-Wert zwischen 2 und 4 und im alkalischen Bereich einen pH-Wert zwischen 7 und 8,5 auf, wobei die Einstellung vorzugsweise mit einer organischen Säure bzw. mit Ammoniak oder Ammoniumhydrogencarbonat erfolgt. Für die Einstellung eines alkalischen pH-Wertes können aber auch organische Amine, z. B. Mono- oder Triethanolamin, Verwendung finden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur oxidativen Färbung von Haaren geht man in der Weise vor, daß man im ersten Schritt ein vorzugsweise schwach sauer oder alkalisch eingestelltes Haarfärbemittel, das als Farbstoffvorstufe mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel

20



25

enthält, worin

30

X = CH_2 , O, S, NH, NR', $\text{CH}(\text{OH})$, CHR' ,
 $\text{CH}(\text{NH}_2)$, $\text{CH}(\text{CH}_3)$

Y = O, NH

Z = O, S, NH

35

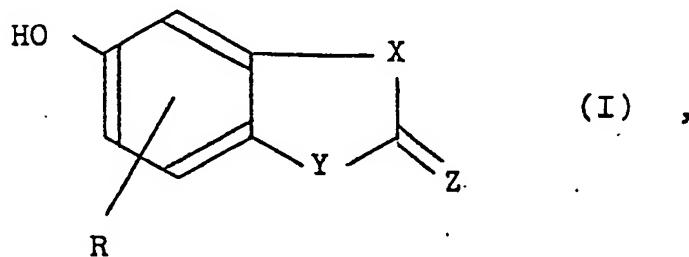
R = H, OH, R', OR', NR'₂, NO₂, Halogen

R' = C₁- bis C₅-Alkyl

5 bedeuten, gleichmäßig auf das Haar aufträgt, etwa 10 bis 20 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 40° C einwirken läßt, im zweiten Schritt a) wenn das Haarfärbemittel alkalisch eingestellt ist, eine etwa 1 bis 8 %ige alkalische Lösung eines 10 geeigneten Oxidationsmittels, vorzugsweise von Wasserstoffperoxid oder Ammoniumperoxodisulfat, aufbringt und weitere 10 bis 20 Minuten bei gleicher Temperatur auf das Haar einwirken läßt b) wenn das Haarfärbemittel sauer eingestellt ist, 15 eine entsprechende neutrale Oxidationsmittel-lösung auf das Haar aufbringt, etwa 5 bis 15 Minuten einwirken läßt, gegebenenfalls im Anschluß hieran ein Alkalisierungsmittel, vorzugsweise in Form einer 5 bis 10 %igen Ammoniaklösung, auf-20 trägt und etwa 15 Minuten einwirken läßt, sodann im dritten Schritt das Haar bei vorangegangener Anwendung einer alkalischen Lösung zunächst mit einer wäßrigen Lösung einer schwachen organischen Säure, vorzugsweise der Zitronensäure, die gegebenenfalls EDTA⁴⁻ enthält, spült und schließlich 25 in allen Fällen mit Wasser auswäscht.

Von besonderer Bedeutung ist hierbei der durch die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel

30



35

+) EDTA = Ethyldendiamintetraacetat

worin

X = CH_2 , O, S, NH, NR', $\text{CH}(\text{OH})$, CHR' ,
 $\text{CH}(\text{NH}_2)$, $\text{CH}(\text{CH}_3)$

5

Y = O, NH

Z = O, S, NH

10 R = H, OH, R', OR', NR'₂, NO_2 , Halogen

R' = C_1 - bis C_5 -Alkyl

bedeuten,

15

als Farbstoffvorstufe in den hier beschriebenen Haarfärbemitteln in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht erzielte technische Fortschritt; dies gilt insbesondere im Vergleich

20

mit solchen bekannten, als Farbstoffvorstufe dienenden Verbindungen, die eine Aminogruppe im Molekül aufweisen. So wird beispielsweise das 5-Hydroxy-3H-benzofuran-2-on bei einer Resorption in den Körper durch Hydrolyse in

25

die im menschlichen Stoffwechsel ohnehin vorkommende und toxikologisch unbedenkliche Homogentisinsäure überführt.

30

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel ergeben zudem natürlich wirkende und stabile Färbungen, wobei im allgemeinen tiefere Farbnuancen erreicht werden als bei Verwendung von Di- oder Polyphenolen.

35

Die nachstehenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

B e i s p i e l e

5

Beispiel 1

	1,60	g	5-Hydroxy-3H-benzofuran-2-on
	0,80	g	Protocatechualdehyd
10	0,40	g	Glycinamid
	0,40	g	Tryptophan-methylester
	0,40	g	Dopa
	0,03	g	Glycinkupfer
	1,00	g	Hydroxyethylcellulose, mittelviskos
15	9,50	g	Guanidin-hydrochlorid
	2,00	g	Ammoniumhydrogencarbonat
	40,00	g	Ethanol
	43,87	g	Wasser
<hr/>			
20	100,00	g	

Dieses Haarfärbemittel, das einen pH-Wert von pH = 7,8 aufweist, wird auf unbehandelte blonde menschliche Haare aufgetragen und dort 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 25° C einwirken gelassen. Anschließend werden 50 ml einer wäßrigen Lösung von 6 Gew. % Ammoniak und 1,5 Gew. % Wasserstoffperoxid auf das Haar aufgebracht. Diese Lösung wird ebenfalls 15 Minuten lang bei gleicher Temperatur einwirken gelassen. Danach wird das Haar zunächst mit einer 10 %igen Zitronensäurelösung, die zusätzlich 0,05 Gew. % EDTA enthält, gespült und schließlich mit Wasser nachgespült. Das Haar hat eine braun-orange Färbung erhalten.

Beispiel 2

	1,60	g	5-Hydroxy-3H-benzofuran-2-on
	0,40	g	Anthranilsäure-methylester
5	0,40	g	Glycin-methylester
	0,40	g	Tryptophan-methylester
	0,03	g	Glycinkupfer
	1,00	g	Hydroxyethylcellulose, mittelviskos
	9,50	g	Guanidin-hydrochlorid
10	2,00	g	Essigsäure
	40,00	g	Ethanol
	44,67	g	Wasser
<hr/>			
	100,00	g	

15

Man bringt dieses gelförmige Haarfärbemittel auf gebleichte menschliche Haare auf und lässt es 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 25° C einwirken. Anschließend werden 50 ml einer 5 %igen Ammoniumperoxodisulfat-Lösung gleichmäßig auf dem Haar verteilt und weitere 15 Minuten lang bei gleicher Temperatur einwirken gelassen. Schließlich wird das Haar mit Wasser sorgfältig ausgespült. Das Haar hat eine helle grau-braune Färbung erhalten.

Beispiel 3

30 Ein Haarfärbemittel der in Beispiel 2 angegebenen Zusammensetzung wird auf gebleichte menschliche Haare aufgebracht und 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 25° C einwirken gelassen. Anschließend werden 50 ml einer 5 %igen Ammoniumperoxodisulfat-Lösung aufgebracht und 10 Minuten

35

einwirken gelassen. Hierauf gibt man 20 ml einer 9 %igen Ammoniaklösung auf das Haar und läßt diese 15 Minuten lang einwirken. Schließlich wird das Haar zunächst mit einer 5 10 %igen wäßrigen Zitronensäurelösung, die 0,05 % EDTA enthält, gespült und danach mit Wasser nachgespült. Das Haar hat eine kastanienbraune Färbung erhalten.

10 Beispiel 4

	3,00	g	5-Hydroxy-benzo[1,3]dioxol-2-on
	0,80	g	Glycinamid
	1,00	g	Hydroxyethylcellulose, mittelviskos
15	9,50	g	Guanidin-hydrochlorid
	0,03	g	Glycinkupfer
	2,00	g	Ammoniumhydrogencarbonat
	25,00	g	Ethanol
	58,67	g	Wasser
20			
	100,00	g	

Dieses Haarfärbemittel, das mit Ammoniumcarbonatlösung auf einen pH-Wert von pH = 7,5 eingestellt 25 wurde, trägt man auf hellblonde menschliche Haare auf und läßt es 15 Minuten bei einer Temperatur von 25° C einwirken. Anschließend werden 50 ml einer wäßrigen Lösung von 3 Gew. % Ammoniak und 5 Gew. % Ammoniumperoxodisulfat auf das Haar auf- 30 gebracht. Man läßt 15 Minuten lang bei gleicher Temperatur einwirken. Danach wird das Haar zunächst mit einer 10 %igen Zitronensäurelösung, die zusätz- lich 0,05 Gew. % EDTA enthält, gespült und schließ- lich mit Wasser nachgespült. Das Haar hat eine dun- 35 kel-schwarzbraune Färbung erhalten.

Beispiel 5

	1,60	g	5-Hydroxy-benz [1,3] oxazol-2-on
	1,60	g	5-Hydroxy-benz [1,3] oxathiol-2-on
5	0,80	g	Orcin
	0,40	g	Glycinamid
	0,40	g	Cystein-methylester
	1,00	g	Hydroxyethylcellulose, mittelviskos
	9,50	g	Guanidin-hydrochlorid.
10	0,03	g	Glycinkupfer
	2,00	g	Ammoniumhydrogencarbonat
	82,67	g	Wasser
	100,00	g	

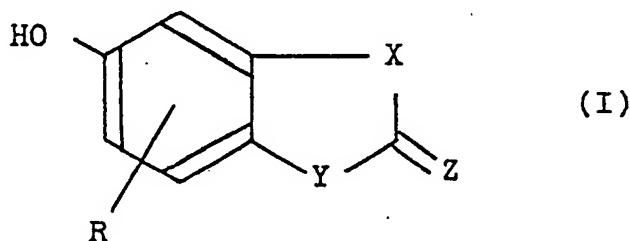
15 Dieses Haarfärbemittel, das einen pH-Wert von pH = 7,6 aufweist, wird auf gebleichtes Haar aufgetragen und 15 Minuten bei einer Temperatur von 25° C einwirken gelassen. Danach werden 50 ml einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt an 6 Gew. % Ammoniak und 1,5 Gew. % Wasserstoffperoxid aufgetragen und ebenfalls 15 Minuten einwirken gelassen. Schließlich spült man das Haar zunächst mit einer 10 %igen Zitronensäurelösung, die 0,05 Gew. % EDTA enthält, und anschließend mit Wasser aus. Das Haar hat eine goldblonde Färbung erhalten.

30 Alle in der vorliegenden Anmeldung angegebenen Prozentzahlen stellen Gewichtsprozente dar.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren, da-
durch gekennzeichnet, daß es als Farbstoffvor-
5 stufe mindestens eine Verbindung der allgemei-
nen Formel

10



(I)

15

enthält, worin

15 X = CH_2 , O, S, NH, NR', $\text{CH}(\text{OH})$, CHR' ,
 $\text{CH}(\text{NH}_2)$, $\text{CH}(\text{CH}_3)$

20

Y = O, NH

20 Z = O, S, NH

25 R = H, OH, R', OR', NR'₂, NO_2 , Halogen

25

R' = C_1 - bis C_5 -Alkyl

bedeuten.

30

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß es als Farbstoffvorstufe mindestens eine
der Verbindungen

35

5-Hydroxy- 3H -benzofuran-2-on,
5,6-Dihydroxy- 3H -benzofuran-2-on,

5-Hydroxy-6-methyl-3H-benzofuran-2-on,
5-Hydroxy-6-methoxy-3H-benzofuran-2-on,
5-Hydroxy-benzo [1,3] dioxol-2-on,
5-Hydroxy-benzo [1,3] dioxol-2-thion,
5 5-Hydroxy-benz [1,3] oxazol-2-on,
5-Hydroxy-benz [1,3] oxazol-2-thion,
6-Hydroxy-benz [1,3] oxazol-2-on,
5-Hydroxy-benzimidazol-2-on,
5-Hydroxy-benz [1,3] oxathiol-2-on,
10 5-Hydroxy-benz [1,3] oxathiol-2-on-imin und
5-Hydroxy-benz [1,3] oxathiol-2-thion

enthält.

15 3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß es als Farbstoffvorstufen Verbindungen ge-
mäß Formel (I) in einer Konzentration von ins-
gesamt etwa 0,1 bis 5 Gew. %, vorzugsweise 1
bis 4 Gew. %, enthält.

20 4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es zusätzlich andere Verbindungen
als Farbstoffvorstufen sowie direktziehende
Farbstoffe enthält.

25 5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß es als Farbstoffvorstufe mindestens eine
Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus

30 a) den aromatischen Verbindungen mit mindestens
einer Hydroxygruppe im Molekül Orcin, Hydro-
chinon, Pyrogallol, Hydroxyhydrochinon, Pro-
tocatechualdehyd, Thymol, Gujacol, Arbutin,
Brenzkatechin, Juglon, Lawson, Flavonoide, Gre-
velline, sowie Derivaten der Salicylsäure, der

35

Kaffeesäure, der Chlorogensäure, der Pulvinsäure, des Hydroxycumarins, sowie ferner

5 b) den aromatischen Verbindungen mit mindestens einer Hydroxygruppe und zusätzlich mindestens einem Stickstoffatom im Molekül 3-Hydroxy-antrianilsäure, Kynurensäure, Xanthurensäure, Dopa, Tyrosin, den Derivaten der Anthranilsäure, 10 der Nicotinsäure, der Isonicotinsäure, des Pyrrols, der Picolinsäure, des Kynurenins, der Ommatine, der Pyrimidine und der Purine.

15 6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge der als Farbstoffvorstufen enthaltenen Verbindungen etwa 0,1 bis 5,0 Gew. %, vorzugsweise 1 bis 4 Gew. %, beträgt.

20 7. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich natürlich vorkommende Aminosäuren, deren Ester mit niederen Alkoholen von 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und/ oder deren Amide sowie Mono- oder Dialkylamide enthält. 25

30 8. Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Redox-Katalysator Glycinkupfer in einer Menge von etwa 0,01 bis 0,1 Gew. % enthält.

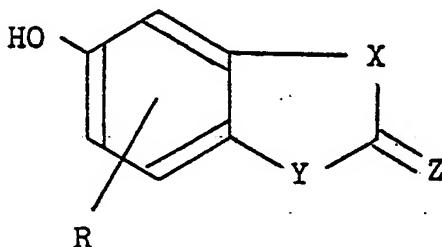
35 9. Verfahren zur oxidativen Färbung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man im ersten Schritt ein vorzugsweise schwach sauer oder

alkalisch eingestelltes Haarfärbemittel, das als Farbstoffvorstufe mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel

5

10

worin



(I)

15

Y = O, NH

Z = O, S, NH

20

R = H, OH, R', OR', NR'₂, NO₂, Halogen

R' = C₁- bis C₅-Alkyl

25

bedeuten, gleichmäßig auf das Haar aufträgt,
etwa 10 bis 20 Minuten bei einer Temperatur
von 20 bis 40° C einwirken lässt, im zweiten
Schritt a) wenn das Haarfärbemittel alkalisch
eingestellt ist, eine etwa 1 bis 8 %ige alka-
lische Lösung eines geeigneten Oxidationsmit-
tels, vorzugsweise von Wasserstoffperoxid oder

30

Ammoniumperoxodisulfat, aufbringt, weitere 10 bis 20
Minuten bei gleicher Temperatur auf das Haar ein-
wirken lässt, b) wenn das Haarfärbemittel sauer
eingestellt ist, eine entsprechende neutrale

35

Oxidationsmittellösung auf das Haar aufbringt,
etwa 5 bis 15 Minuten einwirken läßt, gegebenen-
falls im Anschluß hieran ein Alkalisierungsmit-
tel, vorzugsweise in Form einer 5 bis 10 %igen
5 Ammoniaklösung, aufträgt und etwa 15 Minuten
einwirken läßt, sodann im dritten Schritt das
Haar bei vorangegangener Anwendung einer alka-
lischen Lösung zunächst mit einer wäßrigen Lö-
sung einer schwachen organischen Säure, vorzugs-
weise der Zitronensäure, die gegebenenfalls zu-
sätzlich EDTA enthält, spült und schließlich in
10 allen Fällen mit Wasser auswäscht.

15

I. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)³

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder sowohl nach der nationalen Klassifikation als auch nach der IPC

Int.Cl.³: A 61 K 7/13

II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete

Recherchierte Mindestprüfstoff⁴

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Cl. ³	A 61 K 7/13

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁵III. ALS BEDEUTSAM ANZUSEHENDE VERÖFFENTLICHUNGEN¹⁴

Art +	Kennzeichnung der Veröffentlichung, ¹⁶ mit Angabe, soweit erforderlich, der in Betracht kommenden Teile ¹⁷	Betr. Anspruch Nr. ¹⁸
A	DE, A, 2716671, veröffentlicht am 19. Oktober 1978, siehe Patentansprüche 1-4,9, Seite 4, Zeilen 1-12, Seite 5, Zeilen 10-21, Seite 7, Zeilen 1-19, Seite 14, Beispiel E, Seite 17, Tafel 1, Beispiele 19, 20, Henkel ---	1,3,4,6
	DE, A, 2719424, veröffentlicht am 09. November 1978, siehe Patentansprüche 1-4,6, Seite 3, Zeilen 1-13, Seite 4, Zeilen 10-21, Seite 5, Zeilen 29-31, Seite 12, Beispiel C, Seite 14, Tafel 1, Beispiele 6-8, Henkel ---	1-4,6
	DE, A, 2719179, veröffentlicht am 09. November 1978, siehe Patentansprüche 1-4,5,6, Seite 3, Zeilen 1-12, Seite 4, Zeilen 10-23, Seite 5, Zeilen 22-27, Seiten 12-13, Beispiele A,B, Seite 14, Tabelle 1, Beispiele 1-4, Henkel ---	1-4,6
	DE, A, 2334738, veröffentlicht am 30. Januar 1975, siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 6, Henkel ---	./.

+ Besondere Arten von angegebenen Veröffentlichungen:¹⁵

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert
 "E" frühere Veröffentlichung, die erst am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist
 "L" Veröffentlichung, die aus anderen als den bei den übrigen Arten genannten Gründen angegeben ist
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Anmeldedatum, aber am oder nach dem beanspruchten Prioritätsdatum erschienen ist
 "T" Spätere Veröffentlichung die am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben wurde
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche²

17. Dezember 1980

Absendetermin des internationalen Recherchenberichts²

08. Januar 1981

Internationale Recherchenbehörde¹
EUROPÄISCHES PATENTAMTUnterschrift des bevollmächtigten Bediensteten²⁰
G. L. M. KRUYDENBERG

III. ALS BEDEUTSAM ANZUSEHENDE VERÖFFENTLICHUNGEN (FORTSETZUNG DER ANGABEN VON BLATT 2)

Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung, ¹⁶ mit Angabe, soweit erforderlich, der in Betracht kommenden Teile ¹⁷	Betr. Anspruch Nr. 18
A	DE, A, 1922400, veröffentlicht am 04. Dezember 1969, siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 7, Seite 10, Beispiel 1, Seiten 13-14, die Nummern 15, 16, 25-34, Seiten 18-21, die Nummern 79-81, 91-96, 104, 109, 112, 114, Therachemie	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP80/00104

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.3 : A 61 K 7/13

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁴

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl.3	A 61 K 7/13

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴

Category [*]	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
	DE, A, 2716671, published on 19 October 1978, see claims 1-4,9, page 4, lines 1-12, page 5, lines 10-21, page 7, lines 1-19,page 14, example E, page 17, tab. 1, example 19,20, Henkel	1,3,4,6
	DE, A, 2719424, published on 9 November 1978, see claims 1-4, 6, page 3, lines 1-13, page 4,lines 10-21, page 5, lines 29-31, page 12, example C, page 14 , tabl. 1, examples 6-8, Henkel	1-4,6
	DE, A, 2719179 published on 9 November 1978, see claims 1-4, 5,6, page 3, lines 1-12, page 4, lines 10-23, page 5, lines 22-27, pages 12-13, examples A,B, page 14, tabl.1, examples 1-4, Henkel	1-4,6
A	DE, A, 2334738, published on 30 January 1975, see page 2, line 1- page 3, line 6, Henkel	
A	DE, A, 1922400, published on 4 December 1969, see page 2, line 1- page 4, line 7, page 10, example 1, pages 13-14, numbers 15,16,25-34, pages 18-21, numbers 79-81,91-96, 104,109,112,114, Therachemie	

* Special categories of cited documents: ¹⁵

"A" document defining the general state of the art

"E" earlier document but published on or after the International filing date

"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed

"T" later document published on or after the International filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²
17 December 1980 (17.12.80)	8 January 1981 (08.01.81)
International Searching Authority ¹ European Patent Office	Signature of Authorized Officer ²⁰